

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C25D 3/22, 3/56</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/14305 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. März 2000 (16.03.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05318 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juli 1999 (26.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 40 019.5 2. September 1998 (02.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Eras- musstrasse 20, D-10553 Berlin (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SONNTAG, Birgit [DE/DE]; Bachstrasse 10, D-10555 Berlin (DE). GRIESER, Udo [DE/DE]; Kanalstrasse 1A, D-13599 Berlin (DE). JAMES, Barrie, Sydney [GB/GB]; 1 Lavender Close, Brownsover, Rugby, Warwickshire CV33 0XB (GB). (74) Anwalt: KRAUS, Walter; Kraus & Weisert, Thomas-Wimmer-Ring 15, D-80539 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	
<p>(54) Title: CYANIDE-FREE AQUEOUS ALKALINE BATH USED FOR THE GALVANIC APPLICATION OF ZINC OR ZINC-ALLOY COATINGS</p>		
<p>(54) Bezeichnung: WÄSSRIGES ALKALISCHES CYANIDFREIES BAD ZUR GALVANISCHEN ABSCHIEDUNG VON ZINK- ODER ZINKLEGIERUNGSÜBERZÜGEN</p>		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\left[\begin{array}{c} R_1 \\ \\ N^+ \\ \\ R_2 \end{array} - [CH_2]_m - NH - C(=O) - NH - [CH_2]_m - N^+ \begin{array}{c} R_3 \\ \\ R_4 \end{array} - [CH_2]_p \right]_n \quad 2nX^- \quad (A)$ </div> <div style="text-align: center;"> $R_6 - N^+ \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} C(=O)O^- \quad (B)$ </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> $O=C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} N^+ - R_6 - N^+ \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} C(=O)O^- \quad (C)$ </div>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to a cyanide-free aqueous alkaline bath used for the galvanic application of zinc or zinc-alloy coatings onto the surfaces of a substrate, wherein said bath also contains a zinc-ion source, an optional source of other metal ions and hydroxide ions, a bath-soluble polymer of general formula (A) as well as optional traditional additives. The bath may further contain a quaternary derivative of a pyridin-3-carboxylic acid of formula (B) and/or a quaternary derivative of a pyridin-3-carboxylic acid of formula (C). This invention also relates to a method for the galvanic application of zinc or zinc-alloy coatings using the above-mentioned bath. When using the baths of the present invention, it is possible to obtain coatings which have a uniform thickness and a high glance level and which are not susceptible of scaling.</p>		

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein wäßriges alkalisches cyanidfreies Bad zur galvanischen Abscheidung von Zink- oder Zinklegierungsüberzügen auf Substratoberflächen, das neben einer Zinkionenquelle und gegebenenfalls einer Quelle für weitere Metallionen, Hydroxidionen und ein in dem Bad lösliches Polymeres der allgemeinen Formel (A), sowie gegebenenfalls übliche Additive enthält. Das Bad kann weiterhin ein quaternäres Derivat einer Pyridin-3-carbonsäure der Formel (B) und/oder ein quaternäres Derivat einer Pyridin-3-carbonsäure der Formel (C), enthalten. Beschrieben wird auch ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zinküberzügen und von Zinklegierungsüberzügen unter Verwendung des oben beschriebenen Bads. Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bäder gelingt es, Überzüge herzustellen, die bei gleichmäßiger Schichtdicke einen hohen Glanz aufweisen und bei denen keine Tendenz zur Bildung von Abplatzern besteht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Wäßriges alkalisches cyanidfreies Bad zur galvanischen
Abscheidung von Zink- oder Zinklegierungsüberzügen

Zinkabscheidungen aus cyanidischer, alkalischer Lösung dominieren seit vielen Jahren den industriellen Markt. Die immer höheren Auflagen an die Lohngalvaniken bezüglich der Entsorgung alter Zinkelektrolytbäder und die damit einhergehende strenge Kontrolle über das Abwasser führten zu einem verstärkten Interesse an den nicht toxischen, cyanidfreien Zinkelektrolytbädern. Cyanidfreie Zinkelektrolytbäder lassen sich in zwei Badtypen unterteilen, nämlich in schwach saure Zinkelektrolyte (enthaltend Zinkchlorid bzw. Zinksulfat) und alkalische Zinkatelektrolyte.

Aus schwach sauren Zinkbädern wird eine gleichmäßig glänzende Zinkschicht abgeschieden, so daß dieses Verfahren schnell einen starken Marktanteil behaupten konnte. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß seine Stromausbeute über einen breiten Stromdichtebereich immer 100% beträgt.

Bei Beschichtungsstücken, die eine einfache Form besitzen, mag dies positiv zu bewerten sein, da der Strom ausschließlich zur Abscheidung von Zink verbraucht wird. Doch führt dies bei Beschichtungsteilen, die eine kompliziertere Form besitzen, zu einer dicken Zinkschicht im Bereich hoher Stromdichten und zu sehr dünnen Zinkschichten im Bereich niedriger Stromdichten.

Das Verhältnis von Zinkschichtdicke im hohem Stromdichtebereich zur Zinkschichtdicke im niedrigen Stromdichtebereich

wird als Schichtdickeverteilung bezeichnet und sollte im Idealfall 1 betragen. Zink- und Zinklegierungsbäder müssen immer höheren Ansprüchen genüge tun. Dementsprechend soll eine Zinkschicht auf dem zu beschichtenden Gegenstand überall die gleiche Schichtdicke besitzen und einen hohen Glanz aufweisen. Eine gute Schichtdickeverteilung kann erreicht werden durch das Senken der Stromausbeute im hohen Stromdichtebereich, während die Stromausbeute im niedrigen Stromdichtebereich aufrechterhalten bleibt.

Diese Art des Angleichens der Zinkschichtdicke über einen breiten Stromdichtebereich ist bisher nur durch die Abscheidung von Zink aus alkalischen, cyanidfreien Elektrolyten gelungen. Alkalische Zinkgalvanisierbäder sind allgemein auf der Basis einer wäßrigen Lösung von Zinkationen in Natrium- oder Kaliumhydroxid aufgebaut. Durch die Verwendung dieser Bäder ist es möglich, Zinkschichten mit hohem Glanz abzuscheiden (DE 25 25 264, US 3 884 774), jedoch weisen diese Zinkschichten keine gleichmäßige Schichtdickeverteilung auf.

Im Stand der Technik wurden schon zahlreiche Vorschläge gemacht, um die Schichtdickeverteilung der Zinkschichten durch Zugabe geeigneter Additive zu verbessern (US 5 405 523, US 5 435 898, DE 195 09 713, US 4 030 987).

Bei den bislang vorgeschlagenen Additiven besteht nachteiligerweise jedoch die Neigung, daß die galvanisch erzeugten Zinkschichten abplatzen. Die Bildung von Zink- bzw. Zinklegierungsabplatzern von dem beschichteten Substrat, oft auch als Blasenbildung bezeichnet, stellt bei der Verwendung von cyanidfreien, alkalischen Bädern ein schwerwiegendes Problem dar, wobei noch keine gesicherten Erkenntnisse hinsichtlich dem Einfluß der jeweils verwendeten Zusätze auf die Blasenbildung vorliegen. Die Erscheinung der Blasenbildung wirkt sich als besonders nachteilig aus, weil sie oft erst nach Wochen auftritt und somit häufig zu Reklamationen bei der Beschichterindustrie führen kann.

In der US 5 405 523 wird als Zusatz in Zinklegierungsbädern eine Substanz mit dem Handelsnamen Mirapol A 15 und ähnliche Verbindungen beschrieben, die den Glanz von Zinklegierungen verbessern soll.

In der US 5 435 898 wird als Zusatz für Zink- und Zinklegierungsgalvanisierbäder eine ähnliche Verbindung mit dem Handelsnamen Mirapol WT beschrieben, die ebenfalls die Schichtdickeverteilung stark verbessern soll.

In der DE 195 09 713 wird ein Diallylammonium-Schwefeldioxid-Copolymer als Zusatz für Zink- und Zinklegierungsgalvanisierbäder beschrieben, welches der Zinkschicht eine gleichmäßige Schichtdicke verleihen soll.

In der US 4 030 987 wird ebenfalls ein Diallylammonium-Schwefeldioxid-Copolymer als Zusatz für Zink- und Zinklegierungsgalvanisierbäder beschrieben, welches der Zinkschicht eine gleichmäßige Schichtdicke verleihen soll.

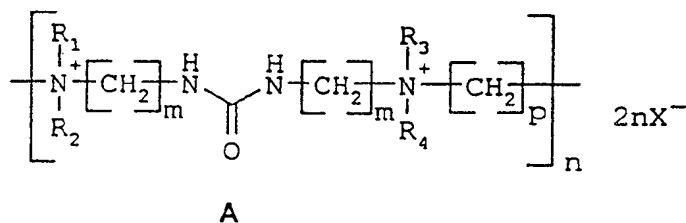
Es hat sich herausgestellt, daß die oben beschriebenen Zusätze zu nachteiligen Folgen bei der Abscheidung der Zinkschicht, insbesondere zu einer Blasenbildung der Überzüge, führen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Mängel des Stands der Technik zu überwinden und insbesondere ein wäßriges cyanidfreies alkalisches Bad zur galvanischen Abscheidung von Zink- und Zinklegierungsüberzügen bereitzustellen, mit dem Überzüge aus Zink- oder Zinklegierungen erhalten werden können, bei denen auch nach längerer Lagerung keine Tendenz zur Bildung von Abplatzern besteht. Dabei sollen die Vorteile dieser Bäder hinsichtlich einer gleichmäßigen Schichtdicke eines hohen Glanzes und der Gleichmäßigkeit der Legierungskomponenten im Überzug über einen breiten Bereich von Stromdichten aufrechterhalten werden.

Es wurde nun gefunden, daß der Zusatz einer speziellen Art von quaternären Ammoniumpolymeren zu wäßrigen alkalischen cyanidfreien Zinkbädern die Schichtdickeverteilung der erhaltenen Überzüge verbessert und die Blasenbildung der Überzüge verringert.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein wäßriges alkalisches cyandifreies Bad zur galvanischen Abscheidung von Zink- oder Zinklegierungsüberzügen auf Substratoberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es

- (a) eine Zinkionenquelle und gegebenenfalls eine Quelle für weitere Metallionen,
- (b) Hydroxidionen und
- (c) ein in dem Bad lösliches Polymeres der allgemeinen Formel A



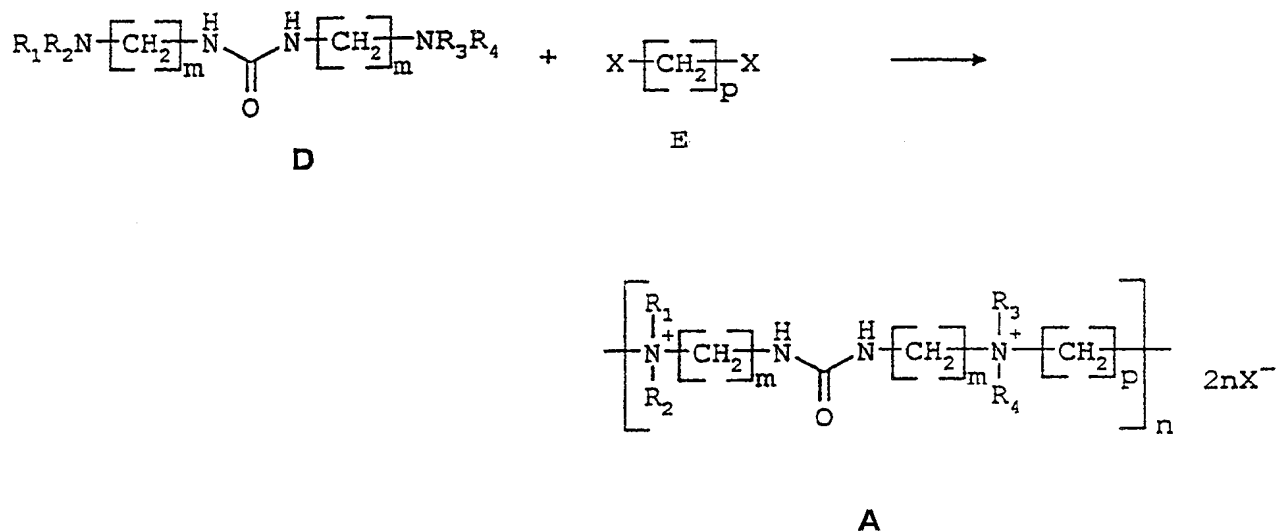
worin m den Wert 2 oder 3 hat, n einen Wert von mindestens 2 hat, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl stehen, p einen Wert im Bereich von 3 bis 12 hat und X^- für Cl^- , Br^- und/oder I^- steht

sowie gegebenenfalls

- (d) übliche Additive enthält.

Das in dem erfindungsgemäßen Bad enthaltene lösliche Polymere der allgemeinen Formel A kann durch Umsetzung von N,N'-Bis[3-

(dialkylamino)alkyl]harnstoffen mit 1,ω-Dihalogenalkanen erhalten werden. Diese Umsetzung kann durch folgendes Reaktionsschema dargestellt werden, wobei die Reste R_1 - R_4 , X sowie m und n wie oben definiert sind:

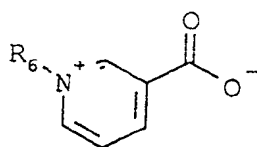


Die Umsetzung der Ausgangsprodukte kann beispielsweise in wäßriger Lösung und bei Temperaturen von 20 bis 100°C durchgeführt werden. Auf diese Weise können die erfindungsgemäß verwendeten Polymere der Formel A erhalten werden, bei denen die Aminoharnstoffeinheiten durch Kohlenwasserstoffbrücken verbunden sind. Der Polymerisationsgrad dieser Polymere beträgt 2-80. Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formeln D und E sind an sich bekannt. Die Diaminoharnstoffe der Formel D werden beispielsweise in der JP 04-198160 beschrieben.

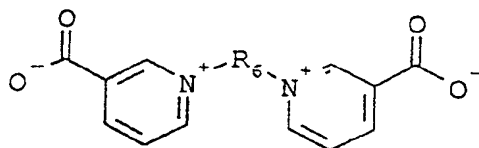
Die weiteren Ausgangsprodukte für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymeren sind 1,ω-Dihalogenalkane der allgemeinen Formel E. Einzelbeispiele für diese 1,ω-Dihalogenalkane sind 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan, 1,5-Dichlorpentan, 1,6-Dichlorhexan.

Das Polymere der Formel A ist in dem erfindungsgemäßen Bad in einer Menge von 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise 0,25 bis 10 g/l, enthalten. Der Polymerisationsgrad des Polymeren A spielt für die Vermeidung der Blaserbildung und die Verbesserung der Schichtdickeverteilung keine Rolle; lediglich die erforderliche Löslichkeit des Polymeren in dem galvanischen Bad setzt dem Polymerisationsgrad eine obere Grenze.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Bad als weiteres Additiv ein quaternäres Derivat einer Pyridin-3-carbonsäure der Formel B und/oder ein quaternäres Derivat einer Pyridin-3-carbonsäure der Formel C



B



C

worin R₆ für einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

Die Menge dieses zusätzlichen Additivs in dem erfindungsgemäßen Bad beträgt 0,005 bis 0,5 g/l, vorzugsweise 0,01 bis 0,2 g/l.

Die als weitere Additive in dem erfindungsgemäßen Bad verwendeten quaternären Derivate einer Pyridin-3-carbonsäure der Formel B oder C sind an sich bekannte Verbindungen und beispielsweise in B. S. James, M Phil thesis, Aston Univ. 1979

bzw. DE 40 38 721 beschrieben. Die Herstellung dieser Derivate erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung von Nicotinsäure mit aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Halogenwasserstoffen.

Der Zusatz des weiteren Additivs B und/oder C ergibt eine weitere Verbesserung der Schichtdickeverteilung. Als weiterer Vorteil des Zusatzes der genannten Derivate B und C zu dem erfindungsgemäßen Bad ist die Verbesserung des Glanzes zu nennen.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Bäder zusätzlich zu den obengenannten Additiven A, B und/oder C auch weitere Polymere, wie beispielsweise die in den obengenannten Druckschriften genannten Polymere, enthalten.

Abgesehen von dem erfindungsgemäß erfolgenden Zusatz des Polymeren der allgemeinen Formel A sowie gegebenenfalls des quaternären Derivats einer Pyridin-3-carbonsäure der Formel B und/oder C entsprechen die erfindungsgemäßen cyanidfreien Zinkbäder den üblichen wäßrigen alkalischen cyanidfreien Bädern, wie sie zur Abscheidung von Zink- oder Zinklegierungsüberzügen auf verschiedenen Substraten verwendet werden. Standardbäder dieses Typs werden beispielsweise in DE 25 25 264 und US 3 884 774 beschrieben.

So enthalten die erfindungsgemäßen Bäder die üblichen Zinkionenquellen, wie beispielsweise Zinkmetall, Zinksalze und Zinkoxid, wobei aber Zinkoxid bevorzugt wird, das in alkalischer Lösung als Zinkat vorliegt.

Die Konzentration des Zinks in den erfindungsgemäßen Bädern liegt in dem für derartige Bäder üblichen Bereich von 0,2 bis 20 g/l, vorzugsweise 5 bis 20 g/l.

Wenn aus den erfindungsgemäßen Bädern Überzüge aus Zinklegierungen abgeschieden werden sollen, dann enthalten die Bäder

eine Quelle für weitere Metallionen. Als solche kommen vorzugsweise Kobalt-, Nickel-, Mangan- und/oder Eisenionen in Betracht. Vorzugsweise werden als Quellen für diese zusätzlichen Metallionen Salze der entsprechenden Metalle, vorzugsweise der oben beschriebenen Metalle, gegebenenfalls auch im Gemisch, eingesetzt.

Einzelbeispiele geeigneter Salze sind Nickelsulfat, Eisensulfat, Kobaltsulfat und Manganchlorid.

Die Konzentration der Metallionen in den erfindungsgemäßen Bädern kann innerhalb eines weiten Bereichs variieren und beträgt vorzugsweise 0,01 bis 100 g/l. Da bei unterschiedlichen Legierungstypen auch ein unterschiedlicher Legierungsanteil erforderlich ist, um beispielsweise den Korrosionsschutz zu verbessern, ist diese Konzentration von Metallion zu Metallion verschieden. Vorzugsweise enthalten die Bäder Zink in einer Menge von 0,2 bis 20 g/l, Kobalt in einer Menge von 10 bis 120 mg/l, Nickel in einer Menge von 0,3 bis 3 g/l, Mangan in einer Menge von 10 bis 100 g/l und Eisen in einer Menge von 10 bis 120 mg/l. Diese Konzentrationen beziehen sich auf die in dem Bad enthaltene Menge an Metallionen. Entsprechende Umrechnungen liefern die Mengen der jeweils einzusetzenden Salze dieser Metalle.

Wenn die erfindungsgemäßen Bäder die obengenannten zusätzlichen Metallionen enthalten, dann ist es zweckmäßig, den Bädern auch auf diese zusätzlichen Metallionen abgestimmte Komplexbildner zuzusetzen, um die Abscheidungspotentiale zu steuern und um eine gemeinsame Reduktion mit den vorhandenen Zinkionen zu ermöglichen.

Als solche Komplexbildner werden Chelatbildner bevorzugt. Beispiele für geeignete Chelatbildner sind Hydroxycarboxylate, wie Natriumgluconat, Aminoalkohole, wie Triethanolamin, Polyamine, wie Polyethylendiamin, Aminocarboxylate, wie EDTA, Aminophosphonate, wie Amino-tris(methylenphosphonsäure), und

mehrwertige Alkohole, wie Sorbit oder Saccharose. Der Chelatbildner kann einzeln oder im Gemisch in den erfindungsgemäßen Bädern enthalten sein, wobei dessen Menge vorzugsweise im Bereich von 2 bis 200 g/l liegt.

Die erfindungsgemäßen Bäder enthalten - wie die entsprechenden Bäder des Stands der Technik - eine Hydroxidionenquellen, vorzugsweise ein Alkalihydroxid. Üblicherweise wird Natriumhydroxid in einer Konzentration von 80 bis 250 g/l verwendet; jedoch sind auch andere Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide sowie Mischungen davon für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Bad geeignet. So zeigt sich durch Verwendung von z.B. Kaliumhydroxid eine Erhöhung des Glanzes der Zinkschicht.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Bäder bekannte Einebner, wie 3-Mercapto-1,2,4-triazol und/oder Thioharnstoff enthalten, wobei Thioharnstoff bevorzugt wird. Die Konzentration des Einebners ist die übliche Konzentration von Zinkbädern und beträgt beispielsweise 0,01 bis 0,50 g/l. Weitere Zusätze für die erfindungsgemäßen Bäder sind aromatische Aldehyde oder deren Bisulfitaddukte.

Bevorzugte aromatische Aldehyde werden aus der Gruppe 4-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin), 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxybenzaldehyd oder Gemischen davon ausgewählt. Diese Additive, deren Konzentration im Bereich von 0,005 bis 1,0 g/l, vorzugsweise von 0,01 bis 0,50 g/l, liegt, wirken in an sich bekannter Weise als Glanzbildner. Ein besonders bevorzugtes Beispiel für einen derartigen Glanzbildner ist Vanillin. Daneben kann das erfindungsgemäße Bad als Glanzbildner auch andere Substanzen, wie beispielsweise Substanzen, ausgewählt aus der Gruppe Schwefelverbindungen, Aldehyde, Ketone, Amine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Proteine oder Reaktionsprodukte von Halogenhydriden mit aliphatischen oder aromatischen Aminen, Polyaminen

oder heterocyclischen Stickstoffverbindungen und Gemische davon, enthalten.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Bäder noch wasserenthärtende Mittel enthalten, da durch derartige Zusätze die Empfindlichkeit des erfindungsgemäßen Bades gegenüber Fremdmetallionen, insbesondere Calcium und Magnesium aus Leitungswasser, verringert wird. Beispiele für derartige wasserenthärtende Mittel sind EDTA, Natriumsilikate und Weinsäure.

Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bäder können übliche leitende Substrate aus Metall mit einem Überzug aus Zink oder einer Zinklegierung versehen werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zinküberzügen oder von Zinklegierungsüberzügen auf üblichen Substraten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Bad ein Bad mit der obigen Zusammensetzung verwendet wird. Vorzugsweise erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Abscheidung der Überzüge bei einer Stromdichte im Bereich von 0,01 bis 10 A/dm² sowie bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 45°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Anwendung für Massenteile beispielsweise als Trommelgalvanisierverfahren und zur Abscheidung auf größeren Werkstücken als Gestellgalvanisierverfahren durchgeführt werden. Dabei werden Anoden verwendet, die löslich sein können, wie beispielsweise Zinkanoden, die gleichzeitig als Zinkionenquelle dienen, damit das auf der Kathode abgeschiedene Zink durch Auflösung von Zink an der Anode zurückgewonnen wird. Andererseits können auch unlösliche Anoden, wie beispielsweise Eisenanoden, eingesetzt werden, wobei die dem Elektrolyten entzogenen Zinkionen auf andere Weise wieder zugesetzt werden müssen, z.B. unter Verwendung eines Zinklösebehälters.

Wie bei der galvanischen Abscheidung üblich, kann auch das erfindungsgemäße Verfahren unter Lufteinblasung, mit Warenbewegung oder ohne Bewegung, betrieben werden, ohne daß sich hierdurch irgendwelche Nachteile für die erhaltenen Überzüge ergeben.

Die Erfindung wird in den Beispielen erläutert.

1. In den Beispielen angewendete Testverfahren

1.1 Blasen-Schnelltest zur Beurteilung der erfindungsgemäß verwendeten polymeren Additive

Um die Erscheinung der Blasenbildung zu beobachten, wurde ein eigener Blasen-Schnelltest entwickelt, der die Phänomene aus der Produktion reproduzierbar im Labor nachstellt. Dementsprechend wurde dieser Test so gewählt, daß er alle Eigenschaften, die zu Blasenbildung führen, in sich vereint. Dies ist im besonderen die Beschichtung unter Druckspannung, unter starker Lufteinblasung, bei Raumtemperatur, unter Anwesenheit blasenfördernder Substanzen und mit hoher Schichtdicke. Es ist gelungen, die Erscheinung der Blasenbildung innerhalb von Stunden nach der Beschichtung bei solchen Elektrolyten, die Additive enthalten, die zu Blasenbildung neigen, hervorzurufen.

Bei dem Blasen-Schnelltest wurde eine Vorrichtung gemäß der Figur sowie folgender Grundelektrolyt verwendet:

10 g/l Zn

130 g/l NaOH

20 g/l Na₂CO₃

1,2 g/l Diallylammonium-Schwefeldioxid-Copolymer (DE 195 09 713, US 4 030 987)

0,19 g/l Umsetzungsprodukt Epichlorhydrin mit Dimethylaminopropylamin (US 3 884 774)

9,2 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat
1,25 g/l Trilon D (Trinatriumsalz der Hydroxyethylethylen-
diamintriessigsäure; Fa. BASF, 40%ige Lösung)
0,1 g/l 3-Mercaptotriazol

900 ml der Lösung werden in ein breites 1l-Becherglas gefüllt (Figur). Als Anode dient eine umhüllte Zn-anode. Es wird bei starker Lufteinblasung (1 l/min) gearbeitet, welche aus einem L-förmigen Plastikrohr mit 6 kleinen Löchern (3 auf jeder Seite) unterhalb der eingesetzten Kathode ausströmt. Das Kathodenblech (18,5 cm x 5 cm) wird am unteren Ende gebogen und 35 min bei 2,8 A beschichtet. Das Bad sollte eine Temperatur von 20°C besitzen, da besonders bei niedriger Temperatur Blasen auftreten. Das Blech wird abgespült, 10 s in 0,3 Vol-% HNO_3 aufgehellt, wieder gespült und unter Preßluft getrocknet. Danach wird das Blech vorsichtig gerade gebogen, bis es eine gestreckte Form einnimmt, und bei Raumtemperatur gelagert. Es muß täglich nach Blasen untersucht werden.

1.2 Schichtdickeverteilungstest

Es wird folgender Grundelektrolyt verwendet:

10 g/l Zn
130 g/l NaOH
20 g/l Na_2CO_3

250 ml der Lösung werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Zn-anode. Das Kathodenblech wird 15 min bei 1 A beschichtet. Das Bad sollte eine Temperatur von 28°C besitzen. Das Blech wird abgespült, 10 s in 0,3 Vol-% HNO_3 aufgehellt, wieder gespült und unter Preßluft getrocknet. Die Schichtdickemessung erfolgt an zwei Punkten 3 cm vom unteren Rand und 2,5 cm vom rechten und linken seitlichen Rand bei hoher ($2,8 \text{ A/dm}^2$) und niedriger Stromdichte ($0,5 \text{ A/dm}^2$). Gemessen wird mit XRF an vier Stellen bei der jeweiligen Position, um den Meßfehler so gering wie möglich zu halten. Die Schichtdickeverteilung entspricht dem Verhältnis der gemesse-

nen Werte für die Schichtdicke bei hoher (hcd) und niedriger Stromdichte (lcd).

Schichtdickeverteilung = hcd:lcd

2. Herstellungsbeispiele für die erfindungsgemäß verwendeten Polymeren

2.1 Herstellung eines Polymeren, bei dem $R_1, R_2, R_3, R_4 =$ Methyl; $m = 3$; $p = 4$

20,0 g (86,8 mmol) N,N'-Bis[3-(dimethylamino)propyl]harnstoff werden in 200 ml Wasser gelöst. Dann werden 11,13 g (86,8 mmol) 1,4-Dichlorbutan zugegeben. Nun wird 8 h unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Polymerlösung.

2.2 Herstellung eines Polymeren, bei dem $R_1, R_2, R_3, R_4 =$ Methyl; $m = 3$; $p = 3$

10,0 g (43,4 mmol) N,N'-Bis[3-(dimethylamino)propyl]harnstoff werden in 100 ml Wasser gelöst. Dann werden 4,95 g (43,4 mmol) 1,3-Dichlorpropan zugegeben. Nun wird 7 h unter Rühren auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Polymerlösung.

2.3 Herstellung eines Polymeren, bei dem $R_1, R_2, R_3, R_4 =$ Methyl; $m = 3$; $p = 6$

20,0 g (86,8 mmol) N,N'-Bis[3-(dimethylamino)propyl]harnstoff und 13,46 g (86,6 mmol) 1,6-Dichlorhexan werden in 50 ml Wasser 17 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Polymerlösung.

2.4 Herstellung eines Polymeren, bei dem $R_1, R_2, R_3, R_4 =$
Methyl; $m = 3$; $p = 5$

20,0 g (86,8 mmol) N,N'-Bis[3-(dimethylamino)propyl]harnstoff werden in 200 ml Wasser gelöst. Dann werden 12,36 g (86,8 mmol) 1,5-Dichlorpentan zugegeben. Nun wird 17 h unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Polymerlösung.

2.5 Herstellung eines Polymeren, bei dem $R_1, R_2, R_3, R_4 =$
Ethyl; $m = 3$; $p = 3$

5,00 g (17,3 mmol) N,N'-Bis[3-(diethylamino)propyl]harnstoff werden in 10 ml Wasser gelöst. Dann werden 1,95 g (17,3 mmol) 1,3-Dichlorpropan zugegeben. Nun wird 16 h unter Rühren auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Polymerlösung.

2.6 Herstellung eines Polymeren, bei dem $R_1, R_2, R_3, R_4 =$
Methyl; $m = 2$; $p = 3$

5,00 g (24,7 mmol) N,N'-Bis[2-(dimethylamino)ethyl]harnstoff werden in 10 ml Wasser gelöst. Dann werden 2,79 g (24,7 mmol) 1,3-Dichlorpropan zugegeben. Nun wird 24 h unter Rühren auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Polymerlösung.

3. Herstellungsbeispiel des quaternären Derivates der Pyridin-3-carbonsäure

Synthese von N,N'-p-Xylylen-bis-(pyridinium-3-carboxylat)
(Formel C, $R_6 = p$ -Xylylen):

5,00 g (39,80 mmol) Nicotinsäure werden in 20 ml n-Butanol bei Raumtemperatur vorgelegt, dann werden 5,41 g (19,90 mmol) α, α' -Dibrom-p-xylol bei Raumtemperatur zugegeben. Dann wird 16 h unter Rühren auf 70°C erhitzt, das ausgefallene Produkt

abfiltriert, mit 10 ml n-Butanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 9,85 g weiße Kristalle, die bei 220°C unter Zersetzung schmelzen.

4. Anwendungsbispiele

Beispiele 1 - 6:

Es wird jeweils ein Bad mit folgender Zusammensetzung verwendet:

10 g/l Zn

130 g/l NaOH

20 g/l Na₂CO₃

1 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.1 - 2.6 (berechnet als Festsubstanz)

250 ml der Lösung werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Zn-anode. Das Kathodenblech wird 15 min bei 1 A beschichtet. Das Bad sollte eine Temperatur von 28°C besitzen. Das Blech wird abgespült, 10 s in 0,3 Vol-% HNO₃ aufgehellt, wieder gespült und unter Preßluft getrocknet. Die Schichtdickemessung erfolgt an zwei Punkten 3 cm vom unteren Rand und 2,5 cm vom rechten und linken seitlichen Rand bei hoher (2,8 A/dm²) und niedriger Stromdichte (0,5 A/dm²). Gemessen wird mit XRF an vier Stellen bei der jeweiligen Position, um den Meßfehler so gering wie möglich zu halten. Die Schichtdickeverteilung entspricht dem Verhältnis der gemessenen Werte für die Schichtdicke bei hoher (hcd) und niedriger Stromdichte (lcd).

Schichtdickeverteilung = hcd:lcd

Die erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1

Verwendetes Polymeres	Schichtdicke hcd	Schichtdicke lcd	Schichtdicke-verteilung
R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ = Methyl; m = 3; p = 4	6,11 µm	5,38 µm	1,14
R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ = Methyl; m = 3; p = 3	6,19 µm	4,15 µm	1,49
R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ = Methyl; m = 3; p = 6	4,71 µm	3,50 µm	1,35
R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ = Methyl; m = 3; p = 5	5,02 µm	4,03 µm	1,25
R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ = Ethyl; m = 3; p = 3	0,76 µm	0,55 µm	1,37
R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ = Methyl; m = 2; p = 3	7,70 µm	3,53 µm	2,18

Beispiele 7 - 12

Es wird ein Bad mit folgender Zusammensetzung verwendet:

10 g/l Zn

130 g/l NaOH

20 g/l Na₂CO₃

1,2 g/l Diallylammonium-Schwefeldioxid-Copolymer (DE 195 09 713, US 4 030 987)

0,19 g/l Umsetzungsprodukt Epichlorhydrin mit Dimethylamino-propylamin (US 3 884 774)

9,2 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat

1,25 g/l Trilon D (Trinatriumsalz der Hydroxyethylethylen-diamintriessigsäure; Fa. BASF, 40%ige Lösung)

0,1 g/l 3-Mercaptotriazol

1 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.1 - 2.6 (berechnet als Festsubstanz)

900 ml der Lösung werden in ein breites 1l-Becherglas gefüllt (Figur). Als Anode dient eine umhüllte Zn-anode. Es wird bei starker Lufteinblasung (1 l/min) gearbeitet, welche aus einem L-förmigen Plastikrohr mit 6 kleinen Löchern (3 auf jeder Seite) unterhalb der eingesetzten Kathode ausströmt. Das Kathodenblech (18,5 cm x 5 cm) wird am unteren Ende gebogen und 35 min bei 2,8 A beschichtet. Das Bad sollte eine Temperatur von 20°C besitzen, da besonders bei niedriger Temperatur Blasen auftreten. Das Blech wird abgespült, 10 s in 0,3 Vol-% HNO_3 aufgehellt, wieder gespült und unter Preßluft getrocknet. Danach wird das Blech vorsichtig gerade gebogen, bis es eine gestreckte Form einnimmt, und bei Raumtemperatur gelagert. Es muß täglich nach Blasen untersucht werden.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2

Verwendetes Polymeres	Blasenbildung
$R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Methyl}; m = 3; p = 4$	Keine
$R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Methyl}; m = 3; p = 3$	Keine
$R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Methyl}; m = 3; p = 6$	Keine
$R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Methyl}; m = 3; p = 5$	Keine
$R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Ethyl}; m = 3; p = 4$	Keine
$R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{Methyl}; m = 2; p = 3$	Keine

Beispiel 13:

Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zinkschicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

10 g/l ZnO
120 g/l KOH
1 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.1 (berechnet als Festsubstanz)
20 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat
60 mg/l Thioharnstoff
40 mg/l Anisaldehyd (Aktivsubstanz als Bisulfitaddukt)

Ein Stahlblech (5 cm x 5 cm) wurde bei 2 A/dm² und 30°C 30 Minuten lang abgeschieden.

Das Stahlblech wurde gespült und in einer handelsüblichen Blauchromatierung (Corrotriblue, Atotech) chromatiert. Das chromatierte Blech besaß handelsüblichen Standard. Die Zinkschicht zeigte keine Tendenz zur Blasenbildung, selbst Temperung im Umluftschrank bei 220°C für 30 Minuten und anschließendes Abschrecken in Leitungswasser mit Raumtemperatur führte nicht zu Abplatzern.

Beispiel 14:

Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zinkschicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

12,5 g/l ZnO
130 g/l NaOH
20 g/l Na₂CO₃
2 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.2 (berechnet als Festsubstanz)
25 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat
100 mg/l 3-Mercaptotriazol
50 mg/l p-Hydroxybenzaldehyd (Aktivsubstanz als Bisulfitaddukt)

Ein Hullzellblech wurde bei 1 Ampere und Raumtemperatur 15 Minuten lang abgeschieden.

Das Hullzellblech wurde gespült und in einer handelsüblichen Gelbchromatierung (Tridur Gelb Liquid, Atotech) chromatiert. Das chromatierte Blech besaß eine geringfügige Irisierung und handelsüblichen Standard.

Die Schichtdickeverteilung wurde nach dem oben beschriebenen Test gemessen, sie betrug 1,30.

Die Zinkschicht zeigte keine Anzeichen von Blasenbildung, selbst nicht nach 30 Minuten Temperung im Umluftschrank bei 220°C und anschließendem Abschrecken in Leitungswasser von Raumtemperatur.

Beispiel 15:

Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zinkschicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

18,5 g/l ZnO

115 g/l NaOH

1,5 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.5 (berechnet als Festsubstanz)

25 mg/l N,N'-p-Xylylen-bis-(pyridinium-3-carboxylat)

70 mg/l Thioharnstoff

60 mg/l Vanillin (Aktivsubstanz als Bisulfitaddukt)

Schrauben aus Stahl wurden in einer Trommel bei einer Stromdichte von 0,1 - 1 A/dm² und Raumtemperatur galvanisiert.

Anschließend wurde gespült und in einer handelsüblichen Gelbchromatierung (Tridur Gelb Liquid, Atotech) chromatiert. Die chromatierten Schrauben besaßen handelsüblichen Standard.

Die glänzende Zinkschicht war auf den Schrauben sehr gleichmäßig verteilt und zeigte keine Tendenz zur Blasenbildung, selbst nicht bei Temperung für 30 Minuten auf 220°C im Trockenschrank und anschließendem Abschrecken in Wasser, welches Raumtemperatur besitzt.

Beispiel 16:

Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zink-Nickel-Schicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

10 g/l ZnO
8 g/l NiSO₄ 6 H₂O
120 g/l NaOH
30 g/l Triethanolamin
1,5 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.4 (berechnet als Festsubstanz)
50 mg/l Veretriumaldehyd (Aktivsubstanz als Bisulfitaddukt)

Ein Stahlblech (5 cm x 5 cm) wurde bei 3 A/dm² und 30°C 30 Minuten lang abgeschieden. Es wurde eine gleichmäßige, glänzende Zink-Nickel-Schicht abgeschieden.

Die Zink-Nickel-Schicht zeigte keine Anzeichen von Blasenbildung, selbst nicht nach 30 Minuten Temperung im Umluftschrank bei 220°C und anschließendem Abschrecken in Leitungswasser von Raumtemperatur.

Beispiel 17:

Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zink-Eisen-Schicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

15 g/l ZnO
120 g/l NaOH

25 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat

Ein Stahlblech (5 cm x 5 cm) wurde bei 2 A/dm² und Raumtemperatur 30 Minuten lang abgeschieden. Es wurde eine gleichmäßige, glänzende Zink-Eisen-Kobalt-Schicht abgeschieden.

Die Zink-Eisen-Kobalt-Schicht zeigte keine Anzeichen von Blasenbildung, selbst nicht nach 30 Minuten Temperung im Umluftschrank bei 220°C und anschließendem Abschrecken in Leitungswasser von Raumtemperatur.

Beispiel 19:

Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zink-Mangan-Schicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

15 g/l ZnO
120 g/l NaOH
40 g/l MnCl₂ · 4 H₂O
40 g/l Natriumglukonat
4 g/l Ascorbinsäure
2 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.1 (berechnet als Festsubstanz)
100 mg/l 3-Mercapto-1,2,4-triazol
20 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat

Ein Hullzellblech wurde bei 1 Ampere und Raumtemperatur 15 Minuten lang abgeschieden. Das Hullzellblech wurde gespült und 10 s in 0,3 Vol% HNO₃ aufgehellt.

Die Schichtdickeverteilung wurde nach dem oben beschriebenen Test gemessen; sie betrug 1,41.

Der Manganeinbau wurde an den gleichen Positionen mit XRF gemessen, an denen auch die Schichtdickemessung erfolgte. Bei

60 mg/l Eisen (als $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)
25 g/l Natriumglukonat
2 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.2 (berechnet als Festschubstanz)
200 mg/l 3-Mercaptotriazol
40 mg/l Heliotropin (Aktivsubstanz als Bisulfitaddukt)

Ein Hullzellblech wurde bei 1 Ampere und Raumtemperatur 15 Minuten lang abgeschieden.

Das Hullzellblech wurde gespült und in einer handelsüblichen Schwarzchromatierung für Zink-Eisen-Schichten (Tridur Schwarz Liquid ZnFe, Atotech) chromatiert. Das chromatierte Blech besaß eine sehr gute Schwarzfärbung.

Die Schichtdickeverteilung wurde nach dem oben beschriebenen Test gemessen, sie betrug 1,50.

Die Zink-Eisen-Schicht zeigte keine Anzeichen von Blasenbildung, selbst nicht nach 30 Minuten Temperung im Umluftschrank bei 220°C und anschließendem Abschrecken in Leitungswasser von Raumtemperatur.

Beispiel 18:

Es wurde ein wäßriger Elektrolyt hergestellt, der zum galvanischen Abscheiden einer Zink-Eisen-Kobalt-Schicht geeignet ist. Der Elektrolyt hatte die folgende Zusammensetzung:

12,5 g/l ZnO
110 g/l NaOH
30 mg/l Eisen (als $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)
30 mg/l Kobalt (als $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)
25 g/l Natriumglukonat
2 g/l Zusatz nach Herstellungsbeispiel 2.3 (berechnet als Festschubstanz)
100 mg/l 3-Mercaptotriazol

2,8 A/dm² betrug der Gehalt an Mangan 5,65%; bei 0,5 A/dm² betrug der Mangangehalt 7,81%.

Vergleichsbeispiele 1 - 4:

Es wird ein Bad mit folgender Zusammensetzung verwendet:

10 g/l Zn

130 g/l NaOH

20 g/l Na₂CO₃

1 g/l Zusatz der in den genannten Druckschriften beschriebenen Additive (berechnet als Festsubstanz)

250 ml der Lösung werden in eine Hullzelle gefüllt. Als Anode dient eine Zn-anode. Das Kathodenblech wird 15 min bei 1 A beschichtet. Das Bad sollte eine Temperatur von 28°C besitzen. Das Blech wird abgespült, 10 s in 0,3 Vol-% HNO₃ aufgehellt, wieder gespült und unter Preßluft getrocknet. Die Schichtdickemessung erfolgt an zwei Punkten 3 cm vom unteren Rand und 2,5 cm vom rechten und linken seitlichen Rand bei hoher (2,8 A/dm²) und niedriger Stromdichte (0,5 A/dm²). Gemessen wird mit XRF an vier Stellen bei der jeweiligen Position, um den Meßfehler so gering wie möglich zu halten. Die Schichtdickeverteilung entspricht dem Verhältnis der gemessenen Werte für die Schichtdicke bei hoher (hcd) und niedriger Stromdichte (lcd).

Schichtdickeverteilung = hcd:lcd

Die erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3

Verwendetes Polymeres	Schichtdicke hcd	Schichtdicke lcd	Schichtdicke- verteilung
Umsetzungsprodukt Epichlorhydrin mit Imidazol DE 25 25 264	11,0 µm	3,80 µm	2,90
Umsetzungsprodukt Epichlorhydrin mit Dimethylaminopropylamin US 3 884 774	8,65 µm	2,70 µm	3,20
Mirapol WT US 5 435 898	5,89 µm	4,17 µm	1,41
Diallylammonium- Schwefeldioxid-Copolymer DE 195 09 713	7,10 µm	2,58 µm	2,75

Vergleichsbeispiele 5 - 6:

Es wird ein Bad mit folgender Zusammensetzung verwendet:

10 g/l Zn
 130 g/l NaOH
 20 g/l Na₂CO₃
 1,2 g/l Diallylammonium-Schwefeldioxid-Copolymer (DE 195 09 713, US 4 030 987)
 0,19 g/l Umsetzungsprodukt Epichlorhydrin mit Dimethylamino-propylamin (US 3 884 774)
 9,2 mg/l N-Benzyl-pyridinium-3-carboxylat
 1,25 g/l Trilon D (Fa. BASF, 40%ige Lösung)
 0,1 g/l 3-Mercaptotriazol
 1 g/l Zusatz der in den genannten Druckschriften beschriebenen Additive (berechnet als Festsubstanz)

900 ml der Lösung werden in ein breites 1l-Becherglas gefüllt (Figur). Als Anode dient eine umhüllte Zn-anode. Es wird bei

starker Lufteinblasung (1 l/min) gearbeitet, welche aus einem L-förmigen Plastikrohr mit 6 kleinen Löchern (3 auf jeder Seite) unterhalb der eingesetzten Kathode ausströmt. Das Kathodenblech (18,5 cm x 5 cm) wird am unteren Ende gebogen und 35 min bei 2,8 A beschichtet. Das Bad sollte eine Temperatur von 20°C besitzen, da besonders bei niedriger Temperatur Blasen auftreten. Das Blech wird abgespült, 10 s in 0,3 Vol-% HNO₃ aufgehellt, wieder gespült und unter Preßluft getrocknet. Danach wird das Blech vorsichtig gerade gebogen, bis es eine gestreckte Form einnimmt, und bei Raumtemperatur gelagert. Es muß täglich nach Blasen untersucht werden.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt:

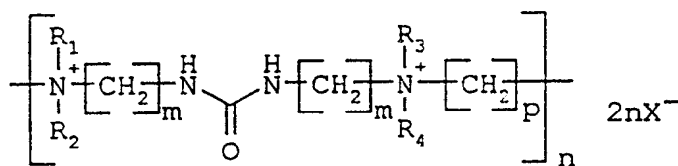
Tabelle 4

Verwendetes Polymeres	Blasenbildung
Mirapol WT US 5 435 898	Stark innerhalb von 3 d
Diallylammonium- Schwefeldioxid-Copolymer DE 195 09 713	Sofort sehr stark

Patentansprüche

1. Wäßriges alkalisches cyanidfreies Bad zur galvanischen Abscheidung von Zink- oder Zinklegierungsüberzügen auf Substratoberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß es

- (a) eine Zinkionenquelle und gegebenenfalls eine Quelle für weitere Metallionen,
- (b) Hydroxidionen und
- (c) ein in dem Bad lösliches Polymeres der allgemeinen Formel A



A

worin m den Wert 2 oder 3 hat, n einen Wert von mindestens 2 hat, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl stehen, p einen Wert im Bereich von 3 bis 12 hat und X^- für Cl^- , Br^- und/oder I^- steht

sowie gegebenenfalls

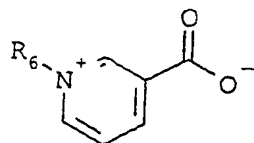
- (d) übliche Additive enthält.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel A n einen Wert im Bereich von 2 bis 80, vorzugsweise von 3 bis 20, hat.

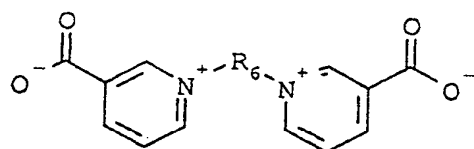
3. Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das in dem Bad lösliche Polymere der

Formel A in einer Menge von 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise 0,25 bis 10 g/l, vorhanden ist.

4. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin ein quaternäres Derivat einer Pyridin-3-carbonsäure der Formel B und/oder ein quaternäres Derivat einer Pyridin-3-carbonsäure der Formel C



B



C

worin R_6 für einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht, enthält.

5. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das quaternäre Derivat der Pyridin-3-carbonsäure der Formel B und/oder C in einer Menge von 0,005 bis 0,5 g/l, vorzugsweise von 0,01 bis 0,2 g/l, vorhanden ist.

6. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinkionenquelle Zinkoxid ist.

7. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Zinkionen 0,2 bis 20 g/l beträgt.

8. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Metallionen Kobalt-, Nickel-, Mangan- und/oder Eisenionen sind.

9. Bad nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Zink in einer Menge von 0,2 bis 20 g/l, das Kobalt in einer Menge von 10 bis 120 mg/l, das Nickel in einer Menge von 0,3 bis 3 g/l, das Mangan in einer Menge von 10 bis 100 g/l und das Eisen in einer Menge von 10 bis 120 mg/l vorliegt.

10. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkali Natriumhydroxid ist.

11. Bad nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumhydroxid in einer Menge von 80 bis 250 g/l vorliegt.

12. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkali Kaliumhydroxid ist.

13. Bad nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumhydroxid in einer Menge von 80 von 250 g/l vorliegt.

14. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es als Additiv einen Glanzbildner aus der Gruppe Schwefelverbindungen, Aldehyde, Ketone, Amine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Proteine oder Reaktionsprodukte von Halogenhydrinen mit aliphatischen oder aromatischen Aminen, Polyaminen oder heterocyclischen Stickstoffverbindungen und Gemische davon enthält.

15. Bad nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,

n e t , daß es als Additiv einen aromatischen Aldehyd oder ein Bisulfitaddukt davon enthält.

16. Bad nach Anspruch 15, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß der aromatische Aldehyd aus der Gruppe 4-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Methylendioxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxybenzaldehyd oder Gemischen davon ausgewählt ist.

17. Bad nach Anspruch 15 oder 16, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß der aromatische Aldehyd in einer Menge von 0,005 bis 1,0 g/l, vorzugsweise von 0,01 bis 0,50 g/l, vorhanden ist.

18. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß es weiterhin einen Komplexbildner oder ein Wasserenthärtungsmittel enthält.

19. Bad nach Anspruch 18, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß es als Komplexbildner einen Chelatbildner enthält.

20. Bad nach Anspruch 19, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß der Chelatbildner aus der Gruppe Hydroxycarboxylate, Aminoalkohole, Polyamine, Aminocarboxylate, Amino-phosphonate und mehrwertige Alkohole sowie Gemischen davon ausgewählt ist.

21. Bad nach Anspruch 18 oder 19, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß der Chelatbildner in einer Menge von 2 bis 200 g/l vorliegt.

22. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß es weiterhin als Einebnen eine Schwefelverbindung enthält.

23. Bad nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß es als Einebner 3-Mercapto-1,2,4-triazol und/oder Thioharnstoff enthält.

24. Bad nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß es die Schwefelverbindung in einer Menge von 0,01 bis 0,50 g/l enthält.

25. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zinküberzügen oder von Zinklegierungsüberzügen, dadurch gekennzeichnet, daß als Bad ein Bad nach den Ansprüchen 1 bis 24 verwendet wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad bei einer Stromdichte von 0,01 bis 10 A/dm² betrieben wird.

27. Verfahren nach Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad bei Temperaturen von 15 bis 45°C betrieben wird.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß Überzüge auf einem leitenden Substrat unter Anwendung eines Trommelgalvanisierungsverfahrens abgeschieden werden.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzüge auf einem leitenden Substrat unter Anwendung eines Gestellgalvanisierungsverfahrens abgeschieden werden.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zinküberzug abgeschieden wird.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zinklegierungsüberzug abgeschieden wird.

32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß ein Überzug aus einer Zinklegierung mit ein oder mehreren Metallen aus der Gruppe Kobalt, Nickel, Mangan oder Eisen abgeschieden wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25D3/22 C25D3/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 435 898 A (COMMANDER JOHN H ET AL) 25 July 1995 (1995-07-25) cited in the application	
A	EP 0 037 634 A (ALBRIGHT & WILSON) 14 October 1981 (1981-10-14)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 2000

Date of mailing of the international search report

18/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 eponl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Leeuwen, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05318

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5435898	A	25-07-1995	CA 2159268 A	26-04-1996
			CA 2230330 A	25-04-1996
			DE 19538419 A	02-05-1996
			DK 119495 A	26-04-1996
			ES 2107967 A	01-12-1997
			FR 2726008 A	26-04-1996
			GB 2294472 A,B	01-05-1996
			IT T0950840 A	26-04-1996
			JP 8209379 A	13-08-1996
			NL 1001489 C	10-10-1996
			NL 1001489 A	25-04-1996
EP 0037634	A	14-10-1981	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abdruckzeichen

PCT/EP 99/05318

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C25D3/22 C25D3/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C25D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 435 898 A (COMMANDER JOHN H ET AL) 25. Juli 1995 (1995-07-25) in der Anmeldung erwähnt	
A	EP 0 037 634 A (ALBRIGHT & WILSON) 14. Oktober 1981 (1981-10-14)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

10. Februar 2000

Abesenddatum des Internationalen Recherchenberichts

18/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Leeuwen, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05318

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5435898 A	25-07-1995	CA 2159268 A	26-04-1996
		CA 2230330 A	25-04-1996
		DE 19538419 A	02-05-1996
		DK 119495 A	26-04-1996
		ES 2107967 A	01-12-1997
		FR 2726008 A	26-04-1996
		GB 2294472 A, B	01-05-1996
		IT T0950840 A	26-04-1996
		JP 8209379 A	13-08-1996
		NL 1001489 C	10-10-1996
		NL 1001489 A	25-04-1996
EP 0037634 A	14-10-1981	KEINE	